

Translation of
German Patent Specification
NO. 281 585 A

A process for preparing aluminium hydroxide chloride solutions

The invention relates to a process for preparing aluminium hydroxide chloride solutions. The invention covers a process for solubilising aluminium raw materials with aluminium chloride solutions in order to obtain solutions which contain aluminium hydroxide chloride. According to the invention, two and/or three-layered clay minerals are treated or mixed with substances, which can form intercalation compounds, prior to solubilisation and the intercalate or mixture is calcined in a gas stream at elevated temperature and then treated with a solution of aluminium chloride at 370 to 600 K for 0.5 to 5 hours. After phase separation, an aluminium hydroxide chloride solution is obtained which can be further processed in any way desired.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claims

1. A process for preparing aluminium hydroxide chloride solutions from materials which contain clay minerals, characterised in that two-layered and/or three-layered clay minerals or primary or secondary raw materials which contain these minerals are used as the raw material and these are first converted with intercalation compound-forming substances into an intercalation compound or several intercalation compounds of the clay minerals or the raw material is mixed with intercalation compound-forming substances and the intercalate or the mixture with a molar ratio of intercalation compound-forming substances to Al_2O_3 of 10:1 to 0.5:1 is calcined in a gas stream at temperatures between 400 and 1100 K for 0.1 to 5 hours and then the calcinate is treated with a solution of aluminium chloride hexahydrate with a concentration of 1 to 7 mol/l for a time of 0.5 to 5 hours at temperatures between 370 and 600 K, the solution is separated from the solids and optionally is further processed.
2. A process according to Claim 1, characterised in that one or more constituent(s) from the group of kaolins, clays and bauxites are used as raw materials which contain two-layered clay minerals and one or more constituent(s) from the group of beutonites [sic] are used as raw materials which contain three-layered clay minerals.
3. A process according to Claim 1, characterised in that a compound from the group which consists of urea, hydrazine, dimethylformamide, ammonium acetate and salts of higher fatty acids, long-chain alkylamines such as n-dodecylamine and dimethylsulfoxide is used as substances which form intercalation compounds.
4. A process according to Claim 1, characterised in that air is used as the gas.
5. A process according to Claim 1, characterised in that the extraction is performed under pressure, preferably at temperatures of 390 to 600 K.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Area of application of the invention

The invention relates to a process for preparing aluminium hydroxide chloride solutions from materials which contain clay minerals. It can be used in the basic chemical substances industry.

Characteristics of the known prior art

Several methods are known for preparing aluminium hydroxide chloride solutions:

1. Reacting aluminium with a quantity of hydrochloric acid which is stoichiometrically insufficient to produce AlCl_3 (G. Denk, L. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. **267** (1951), 89).
2. Reacting highly reactive aluminium oxide or hydroxide with an amount of hydrochloric acid which is less than the stoichiometric amount required to produce AlCl_3 , wherein the reaction can also be performed under pressure (Jap. Pat. 7500839, 11.1.1975).
3. Hydrolysis of aluminium alcoholates with hydrochloric acid (US-Pat. 3 887 691, 3.1.1975).
4. Boiling reactive aluminium oxide or hydroxide with aqueous solutions of aluminium chloride (J.W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green, v. 5, p. 280-318).
5. Reacting calcined kaolins or materials which contain kaolinite or montmorillonite with aqueous aluminium chloride solutions (P.R. Bremner et al., Bureau of Mines Report of Investigation 8866).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Aluminium hydroxide chlorides are characterised by the formula $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, where $x + y = 3$, and are frequently also called "basic aluminium chlorides". The preparation and use of aluminium hydroxide chloride solutions using the methods mentioned above have been described several times in the specialist literature (H.W. Kohlschütter, Z. anorg. Chem. 248 (1941), 319; H. Remy, Lehrbuch der anorganische Chemie [Book of Inorganic Chemistry], vol. 1, 13th ed. Akad. Verlagsges. Geest & Portig K-G, Leipzig, 1970, p. 434; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 2, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 214 - 215).

Aluminium hydroxide chlorides are substances which can be used in a wide variety of applications. They are used on a large scale in the cosmetics industry as components of antidrotics*, antiperspirants and deodorants. They are also used, however, for rendering textiles water-repellent and for flameproofing and also for water purification in swimming baths. In addition, the possibility of isolating the crystalline compound $5\text{AlCl}_3 \cdot 8\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 37.5\text{H}_2\text{O}$ from said aluminium hydroxide chloride solutions and processing this to give aluminium oxide, with energetic advantages, has also been discussed (P.R. Bremner, see above). Moreover, catalysts of the "pillared clay" type can be prepared from aluminium hydroxide chloride solutions of specific composition, either directly or with the aid of the complex compound $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2(\text{SO}_4)_7$ which can be obtained therefrom.

However, the methods listed under 1 to 4 are not economically viable for an industrial purpose because they use expensive aluminium metal or else pure and very reactive, and thus also still too expensive, aluminium compounds as starting material. In comparison, the methods under point 5 are relatively cheap because they use, directly as starting materials, primary or secondary raw materials such as e.g. bentonites, kaolins, kaolinitic clays, kaolinite-rich bauxites or coal ash, coal spoil heaps and other kaolinitic waste materials from industrial treatment processes.

The disadvantages associated with the methods under point 5, however, are the energy input required for calcining these raw materials at relatively high temperatures (970 -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1170 K) and also the only moderate chemical reactivity of the resulting calcinates, which requires long reaction times.

Objective of the invention

The objective of the invention is to obtain highly reactive products from cheap starting materials, at the lowest possible calcination temperatures, which then produce aluminium hydroxide chloride solutions with high space-time yields.

Explanation of the essence of the invention

The invention is based on the object of developing a process for preparing aluminium hydroxide solutions, which is characterised by

- particularly low calcination temperatures and
- particularly short reaction times of the resulting calcinates.

According to the invention, the process is characterised in that aluminium-containing raw materials which contain two-layered and/or three-layered clay minerals are used as starting materials, these raw materials are mixed with substances, which are capable of intercalation, or allowed to interact therewith until intercalates are produced, and then calcination is performed in the air or under an inert gas at temperatures between 450 and 1000 K for a period of between 10 and 60 min and the resulting calcinates can be reacted for 30 minutes to 5 hours with a solution of aluminium chloride hexahydrate (ACH), which may be saturated at room temperature or at its boiling point. The molar ratio of substances or substance which can form intercalation compounds to Al_2O_3 is 10:1 to 0.5:1, the concentration of aluminium chloride hexahydrate solution is 1 to 7 mol/l and the temperature for treatment with AlCl_3 solution is 370 to 600 K. Surprisingly, it was found that under these conditions calcinates are produced which are particularly reactive with AlCl_3 solutions and that even at calcination temperatures as low as about 450 K, highly reactive calcinates are still obtained. At temperatures of about 450 K under comparable extraction conditions, in contrast, reactive calcinates are not obtained when there has been no treatment with substances which form intercalation compounds.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Substances which form intercalation compounds are those which are known to react and produce inclusion or intercalation compounds, with expansion of the inter-layer spacing, with specific clay minerals, in particular with kaolinite, halloysite, dickite, nacrite or montmorillonite, preferably urea, hydrazine hydrate, ammonium acetate and salts of higher fatty acids, dimethylformamide, n-dodecylamine and dimethylsulfoxide. The reactivity-increasing effect described above of these chemical substances, however, was not found only in cases in which an intercalation compound was calcined directly, although in these cases the greatest increases in reactivity were always found, but also in those cases in which the aluminium raw material had been only mixed with one of said chemical substances, wherein intercalation ought barely have taken place at all according to all chemical experience.

The industrial value of the idea behind the invention is increased in that the chemical substances which are capable of intercalation do not have to be used in a pure form, but may also be used in mixtures or even as constituents of specific waste products which are produced by agricultural activities and in certain chemical factories, such as e.g. liquid manure from animal waste and waste solutions from urea synthesis works.

According to the invention, it is particularly advantageous to use air as the gas during calcination.

Extraction with ACH solution may also be performed under pressure, wherein higher extraction temperatures of between about 390 and 600 K may then be advantageous.

The novelty of the inventive idea disclosed here is quite clear in that not a single indication of the principle described here for the first time, "Intercalation as an activating preliminary step for the chemical conversion of clay minerals" has been found in the entire, very extensive, scientific and patent literature on the extraction of Al_2O_3 content from aluminium raw materials.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Without wishing to restrict the inventive claim by a theoretical interpretation, it is suspected that the observed increase in reactivity of clay minerals due to first performing an intercalation procedure with one of the chemical substances described above is based on the increase in disorder in the clay mineral caused by the intercalation process. It cannot be excluded that, in a wider sense, catalytic effects due to the chemical substances which are intercalated or present in a mixture may have a certain significance.

The fact that reactive calcinates are obtained even when mixing a clay mineral with an intercalatable chemical substance, e.g. urea, but not when using clay minerals on their own which are not intercalated or not mixed with said chemical substances, may possibly be explained by intercalation taking place in the mixture, at least to a certain extent, during the heating-up phase.

When compared with known processes, aluminium hydroxide chloride solutions are obtained at very low calcination temperatures and under conditions with very short reaction times for the calcinates. These solutions may be separated from solids in a conventional way and further processed using known methods.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Exemplified embodiments

The invention is explained in more detail by the following exemplified embodiments but is not restricted thereto.

Example 1

10 g of a urea intercalate of Caminau kaolin is heated in air for 1 hour at 670 K. The resulting product is boiled under reflux for 2 hours with 20 cm³ of a 2 M solution of AlCl₃.6H₂O (ACH). 52% of the aluminium oxide used goes into solution.

If pure Caminau kaolin is treated in the same way as described above, instead of the urea/kaolinite intercalate, only 6% of the Al₂O₃ content goes into solution.

Example 2

10 g of a urea intercalate of Wolfka kaolin is otherwise treated in the same way as described in example 1, but is calcined at 770 K in this case. 37% of the Al₂O₃ content goes into solution during extraction with ACH.

If pure Wolfka kaolin is treated in the same way, only 16% of the Al₂O₃ content dissolves.

Example 3

10 g of a urea intercalate of Wolfka kaolin is treated in the same way as in example 1, but calcined at 870 K. 38% of the Al₂O₃ content goes into solution during extraction with ACH.

When this Wolfka kaolin is treated in precisely the same way, only 21% of the Al₂O₃ content goes into solution.

Example 4

10 g of a urea intercalate of Caminau kaolin is treated in the same way as in example 1, but calcined at 770 K and the product is boiled with 20 cm³ of a 7 M solution of ACH for 6 hours.

The proportion of Al₂O₃ which goes into solution is 94%.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translator's note:

***It has not been possible to cross-reference the German term 'Antidrotika'. The term 'antidrotics' has been used.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **281 585 A5**

5(51) C 01 F 7/22
C 01 F 7/56

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 F / 317 599 6

(22) 05.07.88

(44) 15.08.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Blumenthal, Gert, Dr. sc. nat.; Wegner, Gerhard, Dr. rer. nat., DD

(73) siehe (71)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen**

(55) Aluminiumhydroxidchlorid; Tonminerale; Schichtminerale; Intercalation; Aluminiumoxidgewinnung; Bauxitverarbeitung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen. Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zum Aufschluß von Aluminiumrohstoffen mit Aluminiumchloridlösungen, um Aluminiumhydroxidchloride enthaltende Lösungen zu gewinnen. Erfindungsgemäß werden Zwei- und/oder Dreischichttonminerale vor dem Aufschluß mit Intercalationsverbindungen bildenden Substanzen behandelt oder vermengt und das Intercalat oder Gemenge in einem Gasstrom bei erhöhter Temperatur calciniert und danach mit einer Lösung von Aluminiumchlorid bei 370 bis 600 K über 0,5 bis 5 Stunden behandelt. Man erhält nach Phasentrennung eine Aluminiumhydroxidchlorid-Lösung, die in gewünschter Weise weiterverarbeitet werden kann.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen aus Tonmineralien enthaltenden Materialien, gekennzeichnet dadurch, daß man als Rohstoff Zwei- oder/und Dreischicht-Tonminerale bzw. diese Minerale enthaltende Primär- oder Sekundärrohstoffe einsetzt und diese zunächst mit Intercalationsverbindungen-bildenden Substanzen in eine Intercalationsverbindung bzw. mehrere Intercalationsverbindungen der Tonminerale überführt oder den Rohstoff mit Intercalationsverbindungen-bildenden Substanzen vermengt und das Intercalat oder das Gemenge mit einem Molverhältnis der Intercalationsverbindungen-bildenden Substanzen zu Al_2O_3 von 10:1 bis 0,5:1 in einem Gasstrom bei Temperaturen zwischen 400 und 1100K für 0,1 bis 5 Stunden calciniert und danach das Calcinat mit einer Lösung von Aluminiumchlorid-hexahydrat einer Konzentration von 1 bis 7 mol · l⁻¹ über eine Zeit von 0,5 bis 5 Stunden bei Temperaturen zwischen 370 und 600K behandelt, die Lösung vom Festkörper trennt und die so gegebenenfalls weiter aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Zweischicht-Tonminerale enthaltende Rohstoffe ein oder mehrere Bestandteil(e) der Gruppe Kaoline, Tone und Bauxite und als Dreischicht-Tonminerale enthaltende Rohstoffe ein oder mehrere Bestandteil(e) der Gruppe Beudontite eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Intercalationsverbindungen bildende Substanzen eine Verbindung aus der Gruppe eingesetzt wird, die aus Harnstoff, Hydrazin, Dimethylformamid, Ammoniumacetat und Salze höherer Fettsäuren, langkettige Alkylamine wie n-Dodecylamin und Dimethylsulfoxid besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Gas Luft eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Extraktion unter Druck durchgeführt wird, vorzugsweise bei Temperaturen von 390 bis 600K.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen aus Tonmineralien enthaltenden Materialien. Es ist in der chemischen Grundstoffindustrie einsetzbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen sind mehrere Verfahren bekannt:

1. Umsetzung von Aluminium mit einer für die Bildung von AlCl_3 stöchiometrisch unzureichenden Menge Salzsäure (G. Denk, L. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 267 [1951], 89).
2. Umsetzung von hochreaktivem Aluminiumoxid oder -hydroxid mit einer für die Bildung von AlCl_3 unterstöchiometrischen Menge Salzsäure, wobei die Umsetzung auch unter Druck durchgeführt werden kann (Jap. Pat. 7500839, 11. 1. 1975).
3. Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten mit Salzsäure (US-Pat. 3887691, 3. 1. 1975).
4. Kochen von reaktivem Aluminiumoxid oder -hydroxid mit wäßrigen Lösungen von Aluminiumchlorid (J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green, v. 5, S. 280-318).
5. Umsetzung calcinierter Kaoline oder Kaolinit bzw. Montmorillonit enthaltender Materialien mit wäßrigem Aluminiumchlorid-Lösungen (P. R. Bremner et al., Bureau of Mines Report of Investigation 8866).

Aluminiumhydroxidchloride sind gekennzeichnet durch die Formel $\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$, worin $x + y = 3$ ist, und werden häufig auch als „basische Aluminiumchloride“ bezeichnet. Herstellung und Verwendung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen nach obigen Verfahren wurden in der Fachliteratur bereits mehrfach beschrieben (H. W. Kohlschütter, Z. anorg. Chem. 248 [1941], 319; H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band 1, 13. Aufl., Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig 1970, S. 434; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 2, 3rd Edit., John Wiley & Sons, New York, 1978, S. 214-215). Aluminiumhydroxidchloride sind sehr vielseitig einsetzbare Stoffe. Sie werden in großem Maßstab in der kosmetischen Industrie als Komponenten von Antidotika, Antiperspirantien und Deodorantien verwendet. Sie dienen aber auch zur Hydrophobierung von Textilien und zur Flammfestausrüstung wie zur Wasserreinigung in Schwimmbädern. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit diskutiert, aus besagten Aluminiumhydroxidchloridlösungen die kristalline Verbindung $5 \text{AlCl}_3 \cdot 8 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 37,5 \text{H}_2\text{O}$ zu isolieren und diese mit energetischen Vorteilen auf Aluminiumoxid zu verarbeiten (P. R. Bremner, s. oben!). Außerdem lassen sich aus Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen bestimmter Zusammensetzung direkt bzw. mit Hilfe der aus ihnen gewinnbaren Komplexverbindung $[\text{Al}_3(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2(\text{SO}_4)_7$ Katalysatoren vom Typ der „pillared clays“ herstellen.

Die unter 1 bis 4 angegebenen Verfahren sind aber für technische Zwecke ökonomisch ungünstig, da sie von teurem Aluminiummetall oder aber von reinen und sehr reaktionsfähigen und damit auch noch zu teuren Aluminiumverbindungen ausgehen. Im Vergleich dazu sind Verfahren gemäß Pkt. 5 relativ günstig, da sie unmittelbar von Primär- oder Sekundärrohstoffen, wie z. B. Bentoniten, Kaolinen, kaolinitischen Tonen, kaolinitreichen Bauxiten bzw. Kohleaschen, Kohlewaschbriegen und anderen kaolinitischen Abgängen industrieller Aufbereitungsverfahren, ausgehen.

Noch immer nachteilig für die unter Pkt. 5 genannten Verfahren ist aber der Energieaufwand für die bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (970–1170 K) vorzunehmende Calciniierung dieser Rohstoffe, wie auch die nur mäßige chemische Reaktionsfähigkeit der resultierenden Calcinate, die lange Reaktionszeiten erforderlich macht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, schon bei möglichst niedrigen Calciniierungstemperaturen aus billigen Ausgangsstoffen hochreaktive Produkte zu erhalten, die dann mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen ergeben.

Derlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen zu entwickeln, das charakterisiert ist durch

- besonders niedrige Calciniierungstemperaturen und
- besonders kurze Reaktionszeiten der resultierenden Calcinate.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoff Zweischicht- und/oder Dreischicht-Tonminerale enthaltende aluminiumhaltige Rohstoffe einsetzt, diese Rohstoffe mit Substanzen, die zur Intercalation befähigt sind, vermischt oder bis zur Bildung von Intercalaten darauf einwirken läßt und danach eine Calciniierung an der Atmosphäre oder auch unter einem Inertgas bei Temperaturen zwischen 450 und 1000 K und einer Dauer zwischen 10 und 60 min durchführt und die resultierenden Calcinate mit einer Lösung von Aluminiumchlorid-hexahydrat (ACH), die bei Zimmertemperatur oder bei Siedetemperatur gesättigt sein kann, über 30 min bis 5 Stunden reagieren läßt. Dabei beträgt das Molverhältnis zwischen den Intercalationsverbindungen bildenden Substanzen bzw. der Substanz zu Al_2O_3 10:1 bis 0,5:1, die Konzentration der Aluminiumchloridhexahydrat-Lösung 1 bis $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und die Behandlungstemperatur mit der AlCl_3 -Lösung 370 bis 600 K. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich unter diesen Bedingungen Calcinate bilden, die besonders reaktionsfähig gegenüber AlCl_3 -Lösungen sind, und daß selbst bei so niedrigen Calciniierungstemperaturen um 450 K noch hochreaktive Calcinate erhalten werden. Bei Temperaturen um 450 K erhält man dagegen bei vergleichbaren Extraktionsbedingungen nicht reaktive Calcinate, wenn keine Behandlung mit Intercalationsverbindungen bildenden Substanzen erfolgt. Die Intercalationsverbindungen bildenden Substanzen sind solche, von denen bekannt ist, daß sie mit bestimmten Tonmineralen, vor allem mit Kaolinit, Halloysit, Dickit, Nakrit oder Montmorillonit, unter Aufweitung der Zwischenschichtabstände zu Einlagerungs- oder Intercalationsverbindungen reagieren, vorzugsweise Harnstoff, Hydrazinhydrat, Ammoniumacetat und Salze höherer Fettsäuren, Dimethylformamid, n-Dodecylamin und Dimethylsulfoxid. Der oben beschriebene reaktivitätssteigernde Effekt dieser chemischen Substanzen wurde aber nicht nur in den Fällen gefunden, bei denen direkt eine Intercalationsverbindung calciniert wurde, obwohl in diesen Fällen stets die höchsten Reaktivitätssteigerungen gefunden wurden, sondern auch in solchen Fällen, in denen der Aluminium-Rohstoff vor der Calciniierung mit einer der besagten chemischen Substanzen nur vermengt worden war, wobei nach aller chemischen Erfahrung eine Intercalation kaum stattgefunden haben dürfte.

Der technische Wert der erfinderischen Idee wird dadurch erhöht, daß die zur Intercalation befähigten chemischen Substanzen nicht in reiner Form vorliegen müssen, sondern auch in Gemischen oder auch als Inhaltsstoffe bestimmter, in der Landwirtschaft und in gewissen chemischen Betrieben anfallender Abprodukte, wie z. B. Gülle, Abstoßlösungen der Harnstoffsynthese-Werke, eingesetzt werden können.

Erfindungsgemäß ist es besonders vorteilhaft, bei der Calciniierung als Gas Luft einzusetzen.

Die Extraktion mit der ACH-Lösung kann auch unter Druck durchgeführt werden, wobei dann höhere Extraktionstemperaturen zwischen etwa 390 bis 600 K vorteilhaft sein können.

Die Neuartigkeit des hier offenbarten erfinderischen Gedankens wird daraus deutlich, daß in der gesamten, sehr umfangreichen wissenschaftlichen und Patentliteratur zur Extraktion des Al_2O_3 -Inhalts aus Al-Rohstoffen kein einziger Hinweis auf das hier erstmals beschriebene Prinzip „Intercalation als aktivierende Vorstufe für chemische Stoffwandlungen von Tonmineralen“ gefunden wurde.

Ohne den Erfindungsanspruch durch eine theoretische Deutung einengen zu wollen, wird vermutet, daß die beobachtete Reaktivitätserhöhung der Tonminerale durch vorangegangene Intercalation mit einer der oben beschriebenen chemischen Substanzen auf der durch den Intercalationsprozeß bewirkten Erhöhung der Fehlordnung des Tonminerals beruht. Es ist nicht auszuschließen, daß auch im weiteren Sinne katalytische Wirkungen durch die intercalierten bzw. im Gemenge vorliegenden chemischen Substanzen eine gewisse Bedeutung haben.

Daß auch ein Gemenge eines Tonminerals mit einer intercalierbaren chemischen Substanz, z. B. Harnstoff, reaktivere Calcinate ergibt als das nicht-intercalierte bzw. mit besagten chemischen Substanzen nicht vermengte Tonmineral allein, kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß während der Aufheizphase in dem Gemenge, zumindest zu einem gewissen Teil, eine Intercalation verläuft.

Gegenüber den bekannten Verfahren erhält man Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen bei sehr niedrigen Calciniierungstemperaturen und unter den Bedingungen sehr kurzer Reaktionszeiten der Calcinate. Diese Lösungen können in üblicher Weise vom Festkörper abgetrennt und nach bekannten Verfahren aufgearbeitet werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

10g eines Harnstoff-Intercalats von Kaolin Caminau werden 1 Stunde lang an der Luft auf 670K erhitzt. Das resultierende Produkt wird 2 Stunden lang mit 20cm³ einer 2M Lösung von $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACH) unter Rückfluß gekocht. Hierbei gehen 52% des eingesetzten Aluminiumoxids in Lösung.

Wird anstatt des Harnstoff/Kaolinit-Intercalats reiner Kaolin Caminau in der gleichen Weise wie oben behandelt, gehen nur 6% des Al_2O_3 -Inhalts in Lösung.

Beispiel 2

10g eines Harnstoff-Intercalats von Kaolin Wolfka werden ansonsten gemäß Beispiel 1 behandelt, jedoch hier bei 770K calciniert. Bei der Extraktion mit ACH gehen 37% des Al_2O_3 -Inhalts in Lösung.

Wird reiner Kaolin Wolfka in der gleichen Weise behandelt, lösen sich nur 16% des Al_2O_3 -Inhalts.

Beispiel 3

10g eines Harnstoff-Intercalats von Kaolin Wolfka werden gemäß Beispiel 1 behandelt, aber bei 870K calciniert. Bei der Extraktion mit ACH gehen 38% des Al_2O_3 -Inhalts in Lösung.

Dieses Kaolin Wolfka ergibt unter genau gleicher Behandlung nur 21% des Al_2O_3 -Inhalts in Lösung.

Beispiel 4

10g eines Harnstoff-Intercalats von Kaolin Caminau werden gemäß Beispiel 1 behandelt, aber bei 770K calciniert und das Produkt mit 20cm³ einer 7M Lösung von ACH 6 Stunden lang gekocht.

Der dabei in Lösung gegangene Al_2O_3 -Anteil beträgt 94%.